

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Quat. ammonium cpds. useful as biodegradable textile softeners - by esterification of fatty acids with alkanolamine then alkylation to give quat. cpds. with aminoester function

Patent Number : **WO9101295**

International patents classification : C07C-219/06 B01J-027/16 C07C-213/06 C11D-001/62 D06M-013/46

• Abstract :

WO9101295 A Process for prodn. of cationic quat. ammonium cpds. with an ester function with formula $R_1R_2R_3R_4N^+A^-$ (I), comprises (a) esterification of a fatty acid of formula R_5COOH (II) with an alkanolamine $R_1R_2R_6N$ (III) and (b) alkylation with a cpd. of formula R_4A (IV); $R_2, R_3 = 1-4C$ alkyl, OH, poly-OH gp. $C_nH_{2n+1-x}(OH)_x$ (with $n, x = 1-4$) or ester gp. of formula R_5COOR_6 (with $R_5 = 6-22C$ alkyl or alkenyl; $R_6 = a$ gp. of formula $-(CH_2CH_2O)_u-(CH_2CHMeO)_v-C_nH_{2n+1}$ (with $n = 1-4; u, v = 0-6$); $R_4 = 1-4C$ alkyl or $-(CH_2CH_2O)_s-(CH_2CHMeO)_t-$ (with $s, t = 0-6$); $A =$ counter ion, i.e. alkyl sulphate SO_4 (1-4C alkyl)-, alkylphosphate PO_4 (1-4C alkyl) $^{2-}$, organic acid anion $C_nH_{2n-1-a-b}(OH)_a(COOH)_b$ (with $n = 1-4; a, b = 1-3$), phosphate, phosphite, Cl, Br-, toluenesulphonate.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as textile softeners. W.r.t. prior-art cpds. (e.g. dimethyldistearyl-ammonium chloride), (I) are most rapidly biodegradable, give textiles with improved rewettability, and enable the prodn. of highly-concd. softener formulation with low viscosity; (I) have a light colour, and fabric treated with (I) is resistant to yellowing. (Dwg.0/0)

EP-483195 B A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds contg. at least one ester group corresponding to the following general formula (I) $R_1R_2R_3N^+R_4A^-$ (I) in which R_1, R_2 and R_3 represent either - an alkyl group of the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 4 , or - a hydroxyalkyl group or a polyhydroxyalkyl group having the formula $C_nH(2n+1-x)(OH)_x$, where n and $x = 1$ to 4 , or - an ester group having the formula R_5COOR_6 , where R_5 is a C_6-22 alkyl or alkenyl group and R_6 is a group corresponding to the following formula (II), in which $n = 1$ to 4 , u and $v = 0$ to 6 in any arrangement: R_4 is - an alkyl group having the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 3 , - a polyoxyalkylene chain corresp. to the formula (III) where s and $t = 0$ to 6 ; A^- is a counter anion which is either - alkyl sulphate having the formula $SO_4(C_nH_{2n+1})^-$, where $n = 1$ to 4 ; - alkyl phosphate having the formula $PO_4(C_nH_{2n+1})^{2-}$, where $n = 1$ to 4 ; - the anion of an organic acid having the formula $C_nH(2n-1-a-b)(OH)_a(COOH)_b$, where $n = 1$ to 4 and $a, b = 1$ to 3 ; - a phosphate or phosphite anion; Cl-, Br-, $CH_3C_6H_4SO_3^-$; the process being characterised in that it comprises the following steps: a) esterification of a fatty acid having the formula R_5COOH with an alkanolamine having the formula $R_1R_2NR_6-OH$ in the presence of a reducing agent from the group consisting of hypophosphorous acid, phosphorous acid, oxalic acid or alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof or organic esters thereof or in the presence of a reducing agent from the group consisting of thioacetamine, hydrazine, hydroquinone and derivs. thereof and subsequent passage of a stream of air through the ester at a temp. of 40 to 50 deg.C and in a ratio of air to ester of $10:1$ to $0.5:1$ and pref. in a ratio of $3:1$ m³ air per t ester through the reaction mixture; and b) alkylation of the resulting compound by a reagent having the formula R_4A or by an alkylene oxide from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide or mixts. thereof. (Dwg.0/0)

EP-483195 B Process for prodn. of cationic quat. ammonium cpds. with an ester function with formula $R_1R_2R_3R_4N^+A^-$ (I), comprises (a) esterification of a fatty acid of formula R_5COOH (II) with an alkanolamine $R_1R_2R_6N$ (III) and (b) alkylation with a cpd. of formula R_4A (IV); $R_2, R_3 = 1-4C$ alkyl, OH, poly-OH gp. $C_nH_{2n+1-x}(OH)_x$ (with $n, x = 1-4$) or ester gp. of formula R_5COOR_6 (with $R_5 = 6-22C$ alkyl or alkenyl; $R_6 = a$ gp. of formula $-(CH_2CH_2O)_u-(CH_2CHMeO)_v-C_nH_{2n+1}$ (with $n = 1-4; u, v = 0-6$); $R_4 = 1-4C$ alkyl or $-(CH_2CH_2O)_s-(CH_2CHMeO)_t-$ (with $s, t = 0-6$); $A =$ counterion, i.e. alkyl sulphate SO_4 (1-4C alkyl)-, alkylphosphate PO_4 (1-4C alkyl) $^{2-}$, organic acid anion $C_nH_{2n-1-a-b}(OH)_a(COOH)_b$ (with $n = 1-4; a, b = 1-3$), phosphate, phosphite, Cl, Br-, toluenesulphonate.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as textile softeners. W.r.t. prior cpds. (e.g. dimethyldistearyl-ammonium chloride), (I) are rapidly biodegradable, give textiles with improved rewettability and enable the prodn. of highly-concd. softener formulation with low viscosity; (I) have a light colour, and fabric treated with (I) is resistant to yellowing.

EP-483195 A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds contg. at least one ester group corresponding to the following general formula (I) $R_1R_2R_3N^+R_4A^-$ (I) in which R_1, R_2 and R_3 represent either - an alkyl group of the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 4 , or - a hydroxyalkyl group or a polyhydroxyalkyl group having the formula $C_nH(2n+1-x)(OH)_x$, where n and $x = 1$ to 4 , or - an ester group having the formula R_5COOR_6 , where R_5 is a C_6-22 alkyl or alkenyl group and R_6 is a group corresponding to the following formula (II), in which $n = 1$ to 4 , u and $v = 0$ to 6 in any arrangement: R_4 is - an alkyl group having the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 3 , - a polyoxyalkylene chain corresp. to the formula (III) where s and $t = 0$ to 6 ; A^- is a counter anion which is either - alkyl sulphate having the formula $SO_4(C_nH_{2n+1})^-$, where $n = 1$ to 4 ; - alkyl phosphate having the formula $PO_4(C_nH_{2n+1})^{2-}$, where $n = 1$ to 4 ; - the anion of an organic acid having the formula $C_nH(2n-1-a-b)(OH)_a(COOH)_b$, where $n = 1$ to 4 and $a, b = 1$ to 3 ; - a phosphate or phosphite anion; Cl-, Br-, $CH_3C_6H_4SO_3^-$; the process being characterised in that it comprises the following steps: a) esterification of a fatty acid having the formula R_5COOH with an alkanolamine having the formula $R_1R_2NR_6-OH$ in the presence of a reducing agent from the group consisting of hypophosphorous acid, phosphorous acid, oxalic acid or alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof or organic esters thereof or in the presence of a reducing agent from the group consisting of thioacetamine, hydrazine, hydroquinone and derivs. thereof and subsequent passage of a stream of air through the ester at a temp. of 40 to 50 deg.C and in a ratio of air to ester of $10:1$ to $0.5:1$ and pref. in a ratio of $3:1$ m³ air per t ester through the reaction mixture; and b) alkylation of the resulting compound by a reagent having the formula R_4A or by an alkylene oxide from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide or mixts. thereof. ((Dwg.0/0))

• Publication data :

Patent Family : WO9101295 A 19910207 DW1991-08 * DSNW:
BR CA JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL
SE
ES2021900 A 19911116 DW1991-50 AP: 1989ES-0002519
19890717
EP-483195 A 19920506 DW1992-19 Ger 24p AP: 1990EP-
0910703 19900709 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL
SE
JP04506804 W 19921126 DW1993-02 C07C-219/06 9p FD:
Based on WO9101295 AP: 1990JP-0510672 19900709; 1990WO-
EP01111 19900709
EP-483195 B1 19941130 DW1995-01 C07C-219/06 Ger 13p FD:
Based on WO9101295 AP: 1990EP-0910703 19900709; 1990WO-

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(PULC-) PULCRA SA
Inventor(s) : BIGORRA J; CUADRADO F; HUMBERT M;
POMARES J; TRIUS A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EP01111 19900709 DSR: ES
ES2064742 T3 19950201 DW1995-11 C07C-219/06 FD: Based
on EP-483195 AP: 1990EP-0910703 19900709
Priority n° : 1989ES-0002519 19890717
Covered countries : 18
Publications count : 6
Cited patents : DE3402146; EP-295385; EP--69948; EP--75168;
FR2054337; US3915867; US4789491

• Accession codes :
Accession N° : 1991-058100 [08]
Sec. Acc. n° CPI : C1991-024522

• Derwent codes :
Manual code : CPI: A10-E07 A10-E19
A12-S05S D11-B15 E10-A22D
Derwent Classes : A97 D25 E11 E16

• Update codes :
Basic update code : 1991-08
Equiv. update code : 1991-50; 1992-19;
1993-02; 1995-01; 1995-11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 219/06, 213/06</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/01295</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Februar 1991 (07.02.91)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01111</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 1990 (09.07.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 8902519 17. Juli 1989 (17.07.89) ES</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRIUS, Antonio [ES/ES]; o de la Orquidea, 75-77, E-Valldoreix (Sant Cugat) (ES). HUMBERT, Miquel [ES/ES]; Ferrán Casablan- cas, 88, E-08902 Sabadell (ES). BIGORRA, Joaquim [ES/ES]; Calassanç Duran, 41 esc. E 4º 1ª, E-08203 Sabadell (ES). CUADRADO, Francisco [ES/ES]; Ca- spe, 141 esc. A 1º 2ª, E-08013 Barcelona (ES). POMA- RES, Jesús [ES/ES]; Mejias Lequerica, 42 2º 4ª, E- 08028 Barcelona (ES).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE- SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01111</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 1990 (09.07.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 8902519 17. Juli 1989 (17.07.89) ES</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRIUS, Antonio [ES/ES]; o de la Orquidea, 75-77, E-Valldoreix (Sant Cugat) (ES). HUMBERT, Miquel [ES/ES]; Ferrán Casablan- cas, 88, E-08902 Sabadell (ES). BIGORRA, Joaquim [ES/ES]; Calassanç Duran, 41 esc. E 4º 1ª, E-08203 Sabadell (ES). CUADRADO, Francisco [ES/ES]; Ca- spe, 141 esc. A 1º 2ª, E-08013 Barcelona (ES). POMA- RES, Jesús [ES/ES]; Mejias Lequerica, 42 2º 4ª, E- 08028 Barcelona (ES).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE- SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01111</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 1990 (09.07.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 8902519 17. Juli 1989 (17.07.89) ES</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRIUS, Antonio [ES/ES]; o de la Orquidea, 75-77, E-Valldoreix (Sant Cugat) (ES). HUMBERT, Miquel [ES/ES]; Ferrán Casablan- cas, 88, E-08902 Sabadell (ES). BIGORRA, Joaquim [ES/ES]; Calassanç Duran, 41 esc. E 4º 1ª, E-08203 Sabadell (ES). CUADRADO, Francisco [ES/ES]; Ca- spe, 141 esc. A 1º 2ª, E-08013 Barcelona (ES). POMA- RES, Jesús [ES/ES]; Mejias Lequerica, 42 2º 4ª, E- 08028 Barcelona (ES).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE- SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR PREPARING QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON QUARTÄREN AMMONIUMVERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p style="margin-left: 40px;">In a process for preparing quaternary ammonium compounds with an aminoester function which are used as textile softeners, fatty acids are esterified with alkanolamine. The compounds so obtained are alkylated and can be used as readily biodegradable textile softeners.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p style="margin-left: 40px;">Das Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen, die als Textilweichmacher Verwendung finden, geht von Fettsäuren aus, die mit Alkanolamin verestert werden. Die so erhaltenen Verbindungen werden alkyliert und sind als biologisch gut abbaubare Textilweichmacher zu verwenden.</p>				

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

"Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen, die langkettige Fettsäure-Ester-Gruppen enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen bieten mindestens drei Vorteile gegenüber den seit langen bekannten Verbindungen vom Typ Dimethyldistearylammoniumchlorid:

1. Schnellere biologische Abbaubarkeit
2. Besser Wiederbenetzbarkeit der damit behandelten Textilien
3. Die Möglichkeit zur Herstellung hochkonzentrierter Textilweichmacher-Rezepturen mit niedriger Viskosität.

Hinzu kommt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen weder toxisch noch schädlich sind und daß sie eine sehr geringe Primärreizung von Haut und Augen verursachen, wobei die biologische Abbaubarkeit durch die Esterfunktion gewährleistet ist (CESIO-Kongreß 1988, Bd. III, Seiten 415 bis 429).

Auch die Vermarktung und der Einsatz von konzentrierten Textilweichmacher-Rezepturen bieten gegenüber verdünnten Rezepturen verschiedene Vorteile:

- a) Geringeres zu transportierendes Gewicht und Volumen
- b) Verminderung der Abfüllkosten
- c) Vergrößerung der Herstellkapazität

Mit den klassischen quartären Ammoniumverbindungen vom Typ Dimethyldistearylammoniumsalz ist es nicht möglich, stabile Dispersionen mit hoher Konzentration (zwischen 15 und 30 Gew.-% kationischer Aktivsubstanz) und niedriger Viskosität herzustellen. Mit den erfindungsgemäß hergestellten

...

- 2 -

quartären Ammoniumverbindungen lassen sich dagegen stabile wäßrige Dispersionen niedriger Viskosität in einem sehr einfachen industriellen Rührverfahren erzeugen, wobei es nicht notwendig ist, die Homogenisierung unter Druck vorzunehmen und Erdalkalimetallsalze einzusetzen, die, obwohl sie zunächst die Viskosität der Dispersion herabsetzen, im Laufe der Zeit eine Erhöhung der Viskosität und Phasentrennung herbeiführen können.

Weitere gewünschte Eigenschaften von Textilweichmacher-Rezepturen sind eine helle Farbe des Wirkstoffs und eine Vergilbungsbeständigkeit des mit diesem Wirkstoff behandelten Gewebes. Diese Eigenschaften weisen die Textilweichmacher-Rezepturen mit erfindungsgemäß hergestellten quartären Ammoniumverbindungen auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte sind an sich bekannt. In der US-Patentschrift 3,915,867 aus dem Jahre 1975 werden diese quartären Ammoniumverbindungen beschrieben. Man erhält diese Produkte durch Umesterung einer bestimmten Mischung von Palmfettsäure- und Talgfettsäuremethylester mit Triethanolamin und nachfolgender Quarternisierung mit Dimethylsulfat. Die so hergestellten quartären Ammoniumverbindungen weisen die wünschenswerten Eigenschaften auf. Für ihre Herstellung ist es jedoch notwendig, einen verhältnismäßig edlen Rohstoff zu verwenden, wie ihn die speziellen Palmfettsäure- und Talgfettsäuremethylester erhöhter Reinheit darstellen; dieser Rohstoff ist darüberhinaus wenig lagerstabil, was dazu führt, daß manchmal quartäre Ammoniumverbindungen mit dunkler Farbe erhalten werden.

Es sind auch Vorschläge gemacht worden zur Herstellung der quartären Ammoniumverbindungen, Fettsäure direkt mit unterschiedlichen Hydroxyalkylaminen zu verestern (Deutsche Patentanmeldungen Nr. 2 727 841, 3 127 239, 3 137 043, 3 402 146) und Süd-Afrikanische Patentanmeldung Nr. 6701747. Mit keinem der dort beschriebenen Verfahren erhält man allerdings einen Textilweichmacher, der hinsichtlich Reinheit, Farbe und Geruch sowie Lagerstabilität den Anforderungen entspricht.

Die vorliegende Erfindung geht daher von der Aufgabe aus, quartäre Ammoniumverbindungen mit Esterfunktion herzustellen, für deren Herstellungsverfahren ein leicht zugänglicher und preiswerter Rohstoff verwendet

...

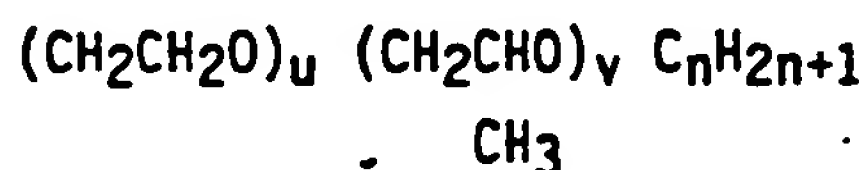
werden kann. Hierfür bot sich die Direktveresterung einer Fettsäure mit einem Polyhydroxyalkylamin, wie beispielsweise das Triethanolamin an. Ein Komplex von Reduktionsmitteln stellte sich als ein geeigneter Katalysator heraus. Dadurch erreichte man nicht nur, daß die Veresterungszeit abgekürzt werden konnte, sondern man erhielt sogar Endprodukte mit heller Farbe und geringem Eigengeruch, die zudem auch noch einen hohen Gehalt an Diestern (60 bis 80 Gew.-%) aufweisen. Dadurch läßt sich das anwendungstechnische Verhalten der mit diesen Produkten hergestellten Weichmacher-Rezeptur wesentlich verbessern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von kationischen quartären Ammoniumverbindungen mit einer Esterfunktion der folgenden allgemeinen Formel:



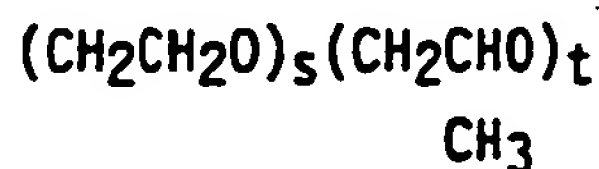
wobei R^1 , R^2 , R^3 entweder

- eine Alkylgruppe der Formel C_nH_{2n+1} , wobei $n = 1$ bis 4 ist, oder
- eine Hydroxylgruppe oder eine Polyhydroxylgruppe der Funktion $C_nH_{(2n+1-x)}(OH)_x$, wobei n und $x = 1$ bis 4 sind, oder
- eine Estergruppe der Formel R^5COOR^6 , wobei R^5 eine Alkyl- oder eine Alkenylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^6 eine Gruppe der Formel



sind, wobei $n = 1$ bis 4, u und $v = 0$ bis 6 in beliebiger Anordnung sind; R^4 ist

- eine Alkylgruppe der Formel C_nH_{2n+1} , wobei $n = 1$ bis 4 ist
- eine Polyoxyalkylenkette der Formel



...

wobei s und t = 0 bis 6 sind; A⁻ ist ein Gegenanion, das wahlweise

- Alkylsulfat der Formel $\text{SO}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^-$, wobei n = 1 bis 4 ist;
- Alkylphosphat der Formel $\text{PO}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2^-$, wobei n = 1 bis 4 ist;
- das Anion einer organischen Säure der Formel $\text{C}_n\text{H}(2n-1-a-b)(\text{OH})_a(\text{COOH})_b$, wobei n = 1 bis 4 und a, b = 1 bis 3 sind;
- ein Phosphat- oder Phosphit-Anion der Formel Cl^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$;

wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Schritte enthält

- a) Veresterung einer Fettsäure der Formel R_5COOH mit einem Alkanolamin der Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^6\text{N}$
- b) Alkylierung der Verbindung durch ein Reagens der Formel R^4A .

Zu den beiden Verfahrensschritten wird folgendes ausgeführt:

Schritt A: Veresterung

Es erfolgt die Veresterung einer aliphatischen Fettsäure mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen in seiner Kohlenwasserstoffkette, vorzugsweise mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit einem Hydroxyalkylamin, das mindestens ein dreiwertiges aminartiges Stickstoffatom besitzt. Dieses Amin kann vorzugsweise ein Methyldiethanolamin oder ein Triethanolamin oder eines seiner Derivate sein sowie deren Kondensationsprodukte mit einem oder mehreren Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidmolekülen.

Die Veresterung führt man im Temperaturbereich von 120 bis 240°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C, und insbesondere zwischen 160 und 180°C durch. Um das durch die Veresterung frei werdende Wasser zu beseitigen, kann ein Vakuum zwischen 1 und 100 Torr und vorzugsweise zwischen 1 und 20 Torr, und insbesondere zwischen 1 und 5 Torr angelegt werden. Eine andere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht davon aus, daß man die Veresterung bei Atmosphärendruck in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchführt. Als inertes Lösungsmittel verwendet man

...

vorzugsweise einen aliphatischen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Toluol, Xylol, n-Heptan, n-Decan. Die Veresterung führt man insbesondere in Anwesenheit eines sauren Katalysators, z. B. einer Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder Phosphorsäure, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure oder Oxalsäure oder einer Lewis-Säure, wie z. B. Zinn-II-Salzen durch. Auch Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der zuletzt genannten Säuren oder deren organische Ester oder organische Reduktionsmittel, wie z. B. Thioacetamin, Hydrazin, Hydrochinon und deren Derivate sind bevorzugte Reduktionsmittel für die Durchführung der Veresterung. Vorzugsweise wird als Katalysator unterphosphorige Säure eingesetzt, die gleichzeitig als Reduktionsmittel fungiert, oder aber Kombinationen aus dieser Säure oder deren Salze mit unterschiedlichen anderen sauren Katalysatoren; dadurch erreicht man Endprodukte mit besserer Farbe, und die Veresterung führt zu Derivaten mit einem hohen Anteil an Diestern.

Bei der Veresterung unter Verwendung von Katalysatoren wie phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure, deren Salze oder möglichen Kombinationen mit anderen sauren Katalysatoren ist es ratsam, einen Luftstrom durch das Reaktionsgemisch zu leiten, wodurch das Auftreten von Zersetzungsprodukten der Phosphorderivate mit unangenehmen Geruch im Endprodukt vermieden werden kann. Der durchzuleitende Luftstrom hat eine Temperatur von 40 bis 50°C; man leitet ihn vorzugsweise in einem Verhältnis Luft zu Ester im Bereich von 10 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise in einem Verhältnis von 3 : 1 m³ Luft pro t Ester durch das Reaktionsgemisch. Obwohl die Luft vorzugsweise eine Temperatur von 40 bis 50°C aufweist, läßt sich in einigen Fällen auch mit einer Lufttemperatur im Bereich von 30 bis 80°C arbeiten. Man erhält hierdurch vollständig geruchlose Endprodukte mit guter Farbe.

Die einzusetzenden Fettsäuren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Die Fettsäuren natürlichen Ursprungs leiten sich von Olivenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl, Sesamöl, Talg, Fischöl, usw. ab, wobei auch deren hydrierte Derivate Verwendung finden können. Weitere Fettsäuren, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure,

...

Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Behensäure, Erucasäure und Rizinusölsäure. Bei den Fettsäuren synthetischen Ursprungs sind alle vorgenannten geradkettigen Komponenten sowie die verzweigt-kettigen Typen erwähnenswert, wie beispielsweise solche, die aus der Oxo-Synthese stammen und Isostearinsäure oder aber Derivate aus der Guerbet-Kondensation.

Die Verwendung von hydrierten Fettsäuren führt zu einer besseren Weichmachungsleistung als die Verwendung der entsprechenden ungesättigten Fettsäuren, wobei die zuletzt genannten jedoch ein besseres Wiederbenetzungsvermögen aufweisen. Durch den gezielten Einsatz von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren läßt sich ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Weichmachungsleistung und Wiederbenetzungsvermögen einstellen.

Entsprechendes gilt für die Kettenlänge der Fettsäuren, wo zunehmende Kettenlänge zu einer verbesserten Weichmachungsleistung und abnehmende Kettenlänge zu einem verbesserten Wiederbenetzungsvermögen führt.

Das einzusetzende Amin kann ein Alkanolamin vom Typ Monomethyl-, Monoethyl-, Monopropyl- oder Monoisopropylethanolamin sein, an das gegebenenfalls Ethylenoxid, Propylenoxid oder eine Kombination von beiden im Gesamtverhältnis Alkylenoxid/Amin von 1 : 5, vorzugsweise 2 : 4, kondensiert ist. Das einzusetzende Amin kann auch vom Typ Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl- oder Diisopropylethanolamin, kondensiert mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einer Kombination von beiden im Gesamtverhältnis Alkylenoxid/Amin von 1 : 5, vorzugsweise 1 : 3 sein. Weitere geeignete Amine sind Triethanolamin, Tripropanolamin oder Triisopropanolamin oder deren Kondensationsprodukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einer Kombination von beiden im Gesamtverhältnis Ethylenoxid/Amin von 1 : 5, vorzugsweise 1 : 2.

Bezogen auf das Reaktionsgemisch setzt man an Reduktionsmittel und Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.-%, und insbesondere 0,05 bis 0,15 Gew.-% ein.

Bevorzugte Amine sind Triethanolamin, Methyldiethanolamin oder deren Anlagerungsprodukte mit Ethylenoxid und/oder mit Propylenoxid. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen erhält man Produkte mit einem unterschiedlich

hohem Gehalt an Diester. Produkte mit einem Gehalt an Diester im Bereich von 60 bis 80 Gew.-% haben besonders wertvolle Eigenschaften. Es ist daher bevorzugt, die Reaktionsbedingungen so einzustellen, daß das Reaktionsgemisch einen Gehalt an Diestern von 60 bis 80 % hat. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stellt man das Verhältnis von Fettsäure zu Amin so ein, daß es im Bereich von 0,2 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 0,4 : 1 bis 0,8 : 1 und insbesondere im Bereich von 0,5 : 1 bis 0,7 : 1 ein.

Als Alkylierungsreagens verwendet man zweckmäßigerweise ein Dialkylsulfat oder ein Trialkylsulfat, vorzugsweise Dimethylsulfat.

Schritt B: Alkylierung

Der durch die Veresterungsreaktion erhaltene Ester bzw. das Estergemisch wird bei einer Temperatur zwischen 30 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 40 und 60°C alkyliert, und zwar entweder in Anwesenheit oder in Abwesenheit eines kurzkettigen aliphatischen Alkohols, vorzugsweise Ethylalkohol oder Isopropylalkohol. Möglich ist auch die Alkylierung in Gegenwart eines Gemischs aus den genannten Alkoholen mit Wasser. Die Konzentration der oben genannten Verdünnungsmittel liegt dabei zweckmäßigerweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch. Im Fall der Verwendung einer Mischung aus Alkohol und Wasser als Verdünner liegt das Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 4 bis 4 : 1.

Je nach dem eingesetzten Alkylierungsmittel wird die Alkylierung bei Normaldruck oder bei Drücken zwischen 2 und 11 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 7 bar und insbesondere zwischen 2 und 5 bar durchgeführt.

Das Alkylierungsmittel setzt man in einer Menge von 0,5 bis 1, vorzugsweise von 0,8 bis 1 und insbesondere in einer Menge von 0,9 bis 0,95 Mol je Äquivalent an dreiwertigem aminartigem Stickstoff im Estergemisch ein. Als Alkylierungsmittel kann auch ein Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischungen verwendet werden. In diesem Fall ist es zweckmäßig, daß man das Alkylierungsmittel und den dreiwertigen aminartigen Stickstoff im Estergemisch im Verhältnis von 1 : 1 bis 20 : 1,

...

- 8 -

vorzugsweise von 1 : 1 bis 6 : 1 und insbesondere im Bereich von 2 : 1 bis 4 : 1 ein. Dabei ist es zweckmäßig, daß man die Alkylierungsreaktion bei einem Druck zwischen 1 und 10 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 6 bar und insbesondere zwischen 2 und 4 bar durchführt.

...

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen; sie haben in keinem Fall jedoch einschränkenden Charakter.

Beispiel 1:Veresterung

In einem beheizbaren Labordestillierkolben mit Destillations- und Kühlvorrichtung sowie Vakuumanschluß, der 1 Torr erreicht, wurden 540 g Talgfettsäure (2 Mol), 149 g Triethanolamin (1 Mol) und 1,4 g 50%ige unterphosphorige Säure gegeben. Über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden wurde die Temperatur des Reaktors auf 160°C gebracht, während das Vakuum gleichzeitig nach und nach auf 30 Torr eingestellt wurde. Diese Bedingungen wurden solange beibehalten, bis die Säurezahl der Masse unter 5 mg KOH pro g lag (Bestimmung der Lösung in einer Ethylalkoholprobe mit Kaliumhydroxid, 0,1 N und Phenolphthalein als Indikator). Sobald dieser Wert erreicht war (3 bis 4 Stunden) wurde die Masse unter Aufrechterhaltung des Vakuums auf 40 bis 50°C abgekühlt und das Vakuum anschließend mit Stickstoff verringert, bis der atmosphärische Druck erreicht war.

Anschließend wurde unter ständigem Rühren ein Liter Luft innerhalb von 15 Minuten durch den Ester geleitet. Der Gehalt an Diester (ermittelt durch Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie), betrug 62 %. Das Verhältnis von Mono-, Di- und Triestern betrug 10 % : 62 % : 28 %.

Alkylierung

Dem obigen Ester gemisch wurden 137 g Isopropylalkohol zugesetzt, und unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 40 bis 50°C wurden 120 g Dimethylsulfat über einen Zeitraum von 2 Stunden hinzugegeben. Die Masse wurde weitere 2 Stunden bei 60°C gerührt. Man erhielt ein Produkt mit einem Gehalt an Trockensubstanz (Rückstand nach 2 Stunden bei 105°C) von 85 Gew.-% und einer Farbe nach Gardner von unter 1.

Beispiel 2:Veresterung

In einer Laboreinrichtung ähnlich der in Beispiel 1 genannten, wurden 540 g Talgfettsäure (2 Mol), 149 g Triethanolamin (1 Mol), 0,7 g Methansulfonsäure und 0,7 g Natriumhypophosphit ($\text{PO}_2\text{H}_2 \text{ Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gegeben. Über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden wurde die Temperatur des Reaktors auf 140°C gebracht, während das Vakuum gleichzeitig nach und nach auf 30 Torr eingestellt wurde.

Diese Bedingungen wurden solange beibehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsgemischs unter 5 mg KOH pro g lag. Sobald dieser Wert erreicht war (2 bis 3 Stunden), wurde die Masse unter Aufrechterhaltung des Vakuums auf 40 bis 50°C abgekühlt und das Vakuum anschließend mit Stickstoff abgebaut, bis atmosphärischer Druck erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 15 Minuten 1 Liter Luft unter ständigem Rühren durch den Ester geleitet. Zum Schluß wurde alkyliert, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3:Veresterung

Es wurde unter Veresterungsbedingungen wie in Beispiel 1 gearbeitet, ohne daß Luft durch den Ester geleitet wurde. Folgende Mengen wurden eingesetzt:

540 g Talgfettsäure, 149 g Triethanolamin, 0,7 g Zinn-II-laurat. Das Verhältnis von Mono-, Di- und Triester (ermittelt mit Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie) betrug 24 Gew.-% : 50 Gew.-% : 26 Gew.-%.

Alkylierung

Das Estergemisch wurde unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Reagenzien wie in Beispiel 1 quarterniert; man erhielt ein Endprodukt mit einer Gardner-Farbzahl von 5.

Beispiel 4:

Für die Veresterung wurden dieselben Reagenzien und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagentien wie in Beispiel 1 eingesetzt; das Vakuum bei der Veresterung betrug jedoch 2 Torr.

...

Beispiel 5:

Für die Veresterung wurden dieselben Reagenzien und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; bei der Veresterung arbeitete man jedoch mit atmosphärischem Druck unter Einsatz von 50 g n-Heptan, um das sich bildende Wasser azeotrop abzuscheiden.

Beispiel 6:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch hydrierte Fischfettsäure ersetzt.

Beispiel 7:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch hydrierte Talgfettsäure ersetzt.

Beispiel 8:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch Ölsäure ersetzt.

Beispiel 9:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch partiell hydrierte Talgfettsäure ersetzt.

Beispiel 10:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die 149 g Triethanolamin wurden jedoch durch 237 g kondensiertes Triethanolamin mit 2 Mol Ethylenoxid ersetzt.

Beispiel 11:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die 149

...

g Triethanolamin wurden jedoch durch 265 g kondensiertes Triethanolamin mit 2 Mol Propylenoxid ersetzt.

Beispiel 12:

Für die Alkylierung wurden dieselben Bedingungen und für die Veresterung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die 120 g Dimethylsulfat wurden jedoch durch 146 g Diethylsulfat ersetzt.

Beispiel 13:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Alkylierung wurde jedoch wie folgt durchgeführt:

In einen für einen Druck von 11 bar geeigneten Laborreaktor wurde die dem Beispiel 1 entsprechende Menge Estergemisch gegeben; hinzugegeben wurden 140 g Isopropylalkohol, 140 g Wasser und 98 g Phosphorsäure. Anschließend wurden innerhalb von 2 Stunden 88 g Ethylenoxid bei einem Druck von 5 bar und einer Temperatur von 80°C hinzugegeben. Das Ergebnis war ein Produkt mit einem Gehalt an 75 Gew.-% Trockensubstanz und einer Gardner-Farbzahl von unter 1.

Beispiel 14:

Es wurden dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 für die Veresterung und dieselben Bedingungen für die Alkylierung wie in Beispiel 13 eingesetzt, die 88 g Ethylenoxid wurden jedoch durch 16 g Propylenoxid ersetzt und dessen Dosierzeit auf 4 Stunden erhöht.

Beispiel 15:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; es wurde aber keine Luft durch das Estergemisch geleitet, wodurch man ein kationisches Produkt mit einer Gardner-Farbzahl von unter 1 erhielt; das Endprodukt wies einen unangenehmen Geruch auf.

Beispiel 16:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; anstelle von Luft wurde aber ein Stickstoffstrom durch das Estergemisch geleitet, wodurch man ein kationisches Endprodukt mit einer Gardner-Farbzahl von unter 1 erhielt; allerdings wies das Produkt einen unangenehmen Geruch auf.

Beispiel 17:Veresterung

In eine Laboreinrichtung ähnlich der in Beispiel 1 genannten wurden 568 g Talgfettsäuremethylester (2 Mol), 149 g Triethanolamin (1 Mol), 14 g Natriummethylat - 30 %ig in Methanol - gegeben. In einem Zeitraum von 1 bis 2 Stunden wurde der Reaktor auf 110°C gebracht und das Vakuum auf 30 Torr eingestellt. Diese Bedingungen wurden solange aufrechterhalten, bis der Gehalt an Methylester unter 2,5 Gew.-% lag (Ermittlung durch Dünnschicht-Chromatographie). Nachdem dieser Wert erreicht war (4 bis 5 Stunden), wurde die Masse unter Aufrechterhaltung des Vakuums auf 40 bis 50°C abgekühlt und das Vakuum anschließend mit Stickstoff abgebaut, bis Atmosphärendruck erreicht war.

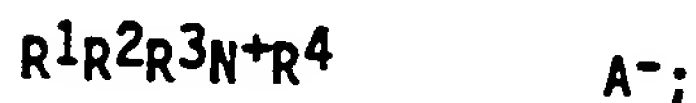
Das Verhältnis von Mono-, Di- und Triester (gemessen mit Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie) betrug 17 Gew.-% : 40 Gew.-% : 43 Gew.-%.

Alkylierung

Das Estergemisch wurde unter denselben Bedingungen und mit denselben Reagenzien wie in Beispiel 1 quartärniert, wodurch man ein kationisches Endprodukt mit einer Gardner-Farbzahl von 9 bis 10 erhielt.

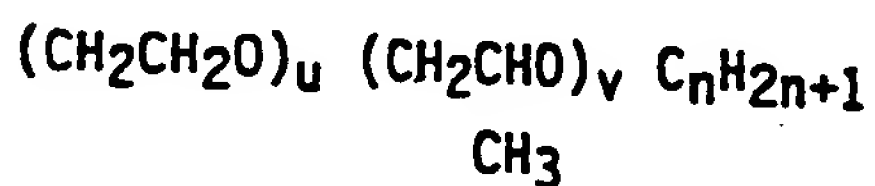
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von kationischen quartären Ammoniumverbindungen mit einer Esterfunktion der folgenden allgemeinen Formel:



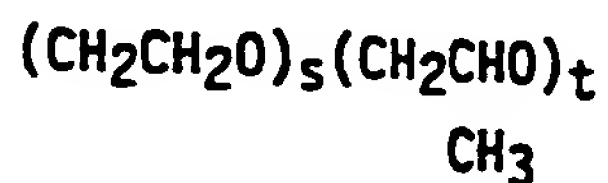
wobei R^1 , R^2 , R^3 entweder

- eine Alkylgruppe der Formel C_nH_{2n+1} , wobei $n = 1$ bis 4 ist, oder
- eine Hydroxylgruppe oder eine Polyhydroxylgruppe der Funktion $C_nH_{(2n+1-x)}(OH)_x$, wobei n und $x = 1$ bis 4 sind, oder
- eine Estergruppe der Formel R^5COOR^6 , wobei R^5 eine Alkyl- oder eine Alkenylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^6 eine Gruppe der Formel



sind, wobei $n = 1$ bis 4, u und $v = 0$ bis 6 in beliebiger Anordnung sind; R^4 ist

- eine Alkylgruppe der Formel C_nH_{2n+1} , wobei $n = 1$ bis 4 ist
- eine Polyoxyalkylkette der Formel



wobei s und $t = 0$ bis 6 sind; A^- ist ein Gegenanion, das wahlweise

- Alkylsulfat der Formel $SO_4(C_nH_{2n+1})^-$, wobei $n = 1$ bis 4 ist;
- Alkylphosphat der Formel $PO_4(C_nH_{2n+1})_2^-$, wobei $n = 1$ bis 4 ist;
- das Anion einer organischen Säure der Formel $C_nH_{(2n-1-a-b)}(OH)_a(COOH)_b$, wobei $n = 1$ bis 4 und $a, b = 1$ bis 3 sind;
- ein Phosphat- oder Phosphit-Anion der Formel Cl^- , Br^- ,

...



wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Schritte enthält

- a) Veresterung einer Fettsäure der Formel R_5COOH mit einem Alkanolamin der Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^6\text{N}$
 - b) Alkylierung der Verbindung durch ein Reagens der Formel $\text{R}^4 \text{A}$.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bei einer Temperatur zwischen 120 und 240°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C, und insbesondere zwischen 160 und 180°C durchführt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bei einem Druck zwischen 1 und 100 Torr, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Torr und insbesondere zwischen 1 und 5 Torr durchführt.
 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bei Atmosphären-Druck in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchführt.
 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als inertes Lösungsmittel einen aliphatischen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Toluol, Xylol, n-Heptan oder n-Decan verwendet.
 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung in Anwesenheit eines sauren Katalysators, z. B. einer Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder Phosphorsäure, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure oder Oxalsäure oder eine Lewis-Säure wie z. B. Zinn-II-Salze vornimmt.
 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung in Anwesenheit eines Reduktionsmittels, z. B. unterphosphorige Säure, phosphorige Säure, Oxalsäure oder deren Alkali- oder

...

Erdalkalimetall-Salze oder deren organische Ester oder eines organischen Reduktionsmittels, wie z. B. Thioacetamin, Hydrazin, Hydrochinon und deren Derivate durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Luftstrom mit einer Temperatur von 40 bis 50°C und einem Verhältnis von Luft zu Ester im Bereich von 10 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise in einem Verhältnis von 3 : 1 m³ Luft pro t Ester durch das Reaktionsgemisch leitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf das Reaktionsgemisch, an Reduktionsmittel und Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.-%, und insbesondere 0,05 bis 0,15 Gew.-% verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs oder aber deren Hydrierungs- oder Spaltprodukte verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin Triethanolamin, Methyldiethanolamin oder deren Anlagerungsprodukte mit Ethylenoxid und/oder mit Propylenoxid verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion so führt, daß das Reaktionsgemisch einen Gehalt an Diester von 60 bis 80 Gew.-% hat.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsreagens ein Dialkylsulfat oder ein Trialkylsulfat, vorzugsweise Dimethylsulfat verwendet.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäure und Amin im Verhältnis von 0,2 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 0,4 : 1 bis 0,8 : 1 und insbesondere von 0,5 : 1 bis 0,7 : 1 je Äquivalent Alkanolamin verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierung bei Atmosphären-Druck in Anwesenheit eines kurzkettigen aliphatischen Alkohols, vorzugsweise Isopropylalkohol, der in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, und insbesondere von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt.
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkylierungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 1, vorzugsweise von 0,8 bis 1 und insbesondere in einer Menge von 0,9 bis 0,95 mol je Äquivalent an dreiwertigem aminartigem Stickstoff im Zwischenester einsetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsmittel ein Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischungen verwendet.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkylierungsmittel und den dreiwertigen aminartigen Stickstoff im Zwischenester im Verhältnis 1 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 6 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 4 : 1 einsetzt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierungsreaktion bei einem Druck zwischen 1 und 10 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 6 bar und insbesondere zwischen 2 und 4 bar durchführt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierungsreaktion bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 40 und 60°C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01111

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.⁵ C 07 C 219/06, C 07 C 213/06

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.⁵ C 07 C 219/00, C 07 C 213/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X,Y	EP, A, 0295385 (HÜLS AG) 21 December 1988, see the whole document	1-20
X,Y	EP, A, 0075168 (BAYER AG) 30 March 1983, see examples 1,2 (cited in the application) & DE, A, 3137043	1-20
X	DE, A; 3402146 (HENKEL) 25 July 1985 see examples 1-3 (cited in the application)	1-3,10,11
Y	EP, A, 0069948 (HOECHST AG) 19 January 1983, see examples (cited in the application)	1,6
A	FR, A, 2054337 (BASF) 16 April 1971, see example 1	1
A	US, A; 4789491 (N.J. CHANG et al.) 6 December 1988, see column 8, lines 15-57	1
A	US, A, 3915867 (H.H. KANG et al.) 28 October 1975 (cited in the application)	1

¹⁰ Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

31 August 1990 (31.08.90)

Date of Mailing of this International Search Report

09 October 1990 (09.10.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001111
SA 38642

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/09/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0295385	21-12-88	DE-A- 3720332 AU-A- 1813188 US-A- 4830771	29-12-88 22-12-88 16-05-89
EP-A- 0075168	30-03-83	DE-A- 3137043 JP-A- 58062142 US-A- 4456554	24-03-83 13-04-83 26-06-84
DE-A- 3402146	25-07-85	None	
EP-A- 0069948	19-01-83	DE-A- 3127239 AU-B- 548545 AU-A- 8577982 CA-A- 1195338 JP-A- 58018341 US-A- 4515723	20-01-83 19-12-85 13-01-83 15-10-85 02-02-83 07-05-85
FR-A- 2054337	16-04-71	BE-A- 753296 DE-A- 1935499 NL-A- 7010103	11-01-71 14-01-71 14-01-71
US-A- 4789491	06-12-88	EP-A- 0302567	08-02-89
US-A- 3915867	28-10-75	None	

EPO FORM 1017

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01111

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 07 C 219/06, C 07 C 213/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 07 C 219/00, C 07 C 213/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X,Y	EP, A, 0295385 (HULS AG) 21. Dezember 1988, siehe das ganze Dokument --	1-20
X,Y	EP, A, 0075168 (BAYER AG) 30. März 1983, siehe Beispiele 1,2 (In der Anmeldung erwähnt) & DE, A, 3137043 --	1-20
X	DE, A, 3402146 (HENKEL) 25. Juli 1985, siehe Beispiele 1-3 (In der Anmeldung erwähnt) --	1-3, 10, 11
Y	EP, A, 0069948 (HOECHST AG) 19. Januar 1983, siehe Beispiele (In der Anmeldung erwähnt) --	1, 6
A	FR, A, 2054337 (BASF) 16. April 1971, siehe Beispiel 1 --	1
		./
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
31. August 1990	09. 10. 90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	R.J. Eernisse	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 4789491 (N.J. CHANG et al.) 6. Dezember 1988, siehe Spalte 8, Zeilen 15-57	1
	--	
A	US, A, 3915867 (H.H. KANG et al.) 28. Oktober 1975 (In der Anmeldung erwähnt)	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001111
SA 38642

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/09/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0295385	21-12-88	DE-A- 3720332 AU-A- 1813188 US-A- 4830771	29-12-88 22-12-88 16-05-89
EP-A- 0075168	30-03-83	DE-A- 3137043 JP-A- 58062142 US-A- 4456554	24-03-83 13-04-83 26-06-84
DE-A- 3402146	25-07-85	Keine	
EP-A- 0069948	19-01-83	DE-A- 3127239 AU-B- 548545 AU-A- 8577982 CA-A- 1195338 JP-A- 58018341 US-A- 4515723	20-01-83 19-12-85 13-01-83 15-10-85 02-02-83 07-05-85
FR-A- 2054337	16-04-71	BE-A- 753296 DE-A- 1935499 NL-A- 7010103	11-01-71 14-01-71 14-01-71
US-A- 4789491	06-12-88	EP-A- 0302567	08-02-89
US-A- 3915867	28-10-75	Keine	

KPO FORM 10473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

HENKEL KGaA
Dr. Mülders/Tn
25.06.1990

Patent Application
D 9095

A process for the production of quaternary ammonium
compounds

This invention relates to a process for the production of quaternary ammonium compounds containing long-chain fatty acid ester groups.

5 The compounds produced in accordance with the invention afford at least three advantages over compounds of the dimethyl distearyl ammonium chloride type which have been known for some time:

1. Faster biodegradability
- 10 2. Better rewettability of the treated fabrics
3. The possibility of producing highly concentrated, low-viscosity fabric softener formulations.

15 In addition, the compounds produced in accordance with the invention are neither toxic nor harmful and cause very little primary irritation of the skin and eyes, their biodegradability being guaranteed by the ester function (CESIO Congress 1988, Vol. III, pages 415 to 429).

20 The marketing and use of concentrated fabric softener formulations also affords various advantages over dilute formulations, namely:

- a) Lower weight and volume to transported
- b) Reduction of packaging costs
- 25 c) Enlargement of production capacity.

Stable dispersions of high concentration (between 15 and 30% by weight cationic active substance) and low viscosity cannot be prepared with conventional quaternary ammonium compounds of the dimethyl distearyl ammonium salt type. By contrast, stable aqueous dispersions of low viscosity can be produced with the quaternary ammonium compounds prepared in accordance with the invention in a very simple, industrial stirring process in which there is no need for homogenization to be carried out under pressure or to use alkaline earth metal salts which, although they initially reduce the viscosity of the dispersion, can gradually give rise to an increase in viscosity and to phase separation.

Other desired properties of fabric softener formulations are a light color of the active ingredient and resistance to yellowing of the fabric treated with the active ingredient. These properties are shown by the fabric softener formulations containing quaternary ammonium compounds prepared in accordance with the invention.

The products prepared in accordance with the invention are known per se. The quaternary ammonium compounds in question are described in US-PS 3,915,867 which dates back to 1975. They are obtained by transesterification of a certain mixture of palm oil fatty acid and tallow fatty acid methyl ester with triethanolamine and subsequent quaternization with dimethyl sulfate. The quaternary ammonium compounds thus prepared have the desired properties. However, a relatively noble raw material, which is what the special palm oil fatty acid and tallow fatty acid methyl esters of increased purity represent, is required for their production. In addition, this starting material lacks stability in storage, so that quaternary ammonium compounds of dark color are sometimes obtained.

It has also been proposed directly to esterify fatty acid with various hydroxyalkyl amines for the production of

quaternary ammonium compounds (German patent applications 2 727 841, 3 127 239, 3 137 043, 3 402 146 and South African patent application 6701747). However, a fabric softener of satisfactory purity, color and odor and also storage life is not obtained with any of the processes described therein.

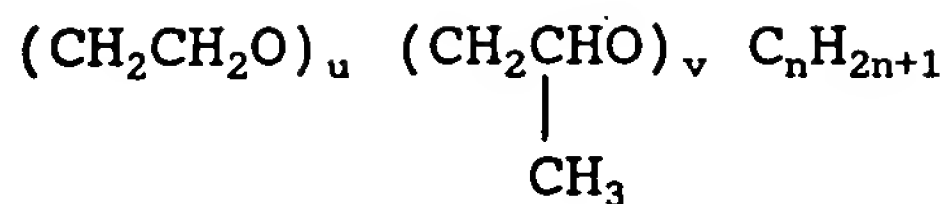
Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide quaternary ammonium compounds containing an ester function which could be produced using a readily available and inexpensive starting material. The direct esterification of a fatty acid with a polyhydroxy-alkyl amine, such as triethanolamine for example, was available for this purpose. A complex of reducing agents proved to be a suitable catalyst. Not only was the esterification time shortened, light-colored end products with very little odor and, in addition, a high content of diesters (60 to 80% by weight) were obtained. The performance properties of the softener formulation prepared with these products could thus be significantly improved.

Accordingly, the present invention relates to a process for the production of cationic quaternary ammonium compounds containing an ester function corresponding to the following general formula:



in which R^1 , R^2 and R^3 represent either

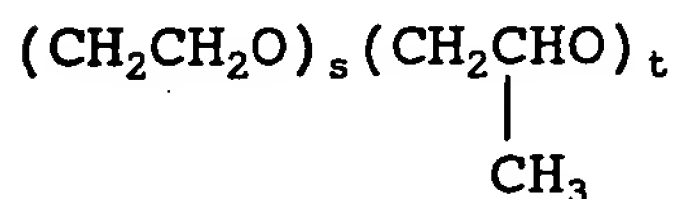
- an alkyl group of the formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where $n = 1$ to 4, or
- a hydroxyl group or a polyhydroxyl group having the formula $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1-x)}(\text{OH})_x$, where n and $x = 1$ to 4, or
- an ester group having the formula R^5COOR^6 , where R^5 is a C_{6-22} alkyl or alkenyl group and R^6 is a group corresponding to the following formula



5 in which $n = 1$ to 4 , u and $v = 0$ to 6 in any arrangement;

R^4 is

- an alkyl group having the formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, where $n = 1$ to 4 ,
- 10 - a polyoxyalkylene chain corresponding to the formula



15

where s and $t = 0$ to 6 ; A^- is a counterion which is either

- alkyl sulfate having the formula $\text{SO}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^-$, where $n = 1$ to 4 ;
- 20 - alkyl phosphate having the formula $\text{PO}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2^-$, where $n = 1$ to 4 ;
- the anion of an organic acid having the formula $\text{C}_n\text{H}_{(2n-1-a-b)}(\text{OH})_a(\text{COOH})_b$, where $n = 1$ to 4 and $a, b = 1$ to 3 ;
- 25 - a phosphate or phosphite anion having the formula Cl^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$;

the process being characterized in that it comprises the following steps:

- a) esterification of a fatty acid having the formula R_5COOH with an alkanolamine having the formula $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^6\text{N}$,
- 30 b) alkylation of the compound by a reagent having the formula $\text{R}^4 \text{A}$.

35 The following observations apply to the two process steps:

Step A: esterification

5 An aliphatic fatty acid containing 6 to 30 carbon atoms in its hydrocarbon chain and preferably 12 to 22 carbon atoms is esterified with a hydroxyalkyl amine containing at least one trifunctional amine-like nitrogen atom. The amine is preferably a methyl diethanolamine or a triethanolamine or one of its derivatives and condensation products thereof with one or more ethylene oxide and/or propylene oxide molecules.

10 The esterification reaction is carried out at a temperature in the range from 120 to 240°C, preferably at a temperature in the range from 140 to 200°C and more preferably at a temperature in the range from 160 to 180°C. To eliminate the water released by the esterification
15 reaction, a vacuum of 1 to 100 torr, preferably 1 to 20 torr and more preferably 1 to 5 torr may be applied. In another preferred embodiment of the invention, the esterification reaction is carried out at atmospheric pressure in the presence of an inert solvent. The inert solvent used
20 is preferably an aliphatic or aromatic hydrocarbon, such as for example toluene, xylene, n-heptane, n-decane. The esterification is carried out in particular in the presence of an acidic catalyst, for example a sulfonic acid, such as p-toluene sulfonic acid or methane sulfonic acid, or
25 phosphoric acid, phosphorous acid or hypophosphorous acid or oxalic acid or a Lewis acid, for example tin(II) salts. Alkali metal or alkaline metal salts of the acids just mentioned or organic esters thereof or organic reducing agents, such as for example thioacetamine, hydrazine,
30 hydroquinone and derivatives thereof, are also preferred reducing agents for carrying out the esterification reaction. Hypophosphorous acid is preferably used as the catalyst, simultaneously acting as the reducing agent, although combinations of this acid or salts thereof with various
35 other acidic catalysts may also be used. End products of

better color are obtained in this way and the esterification reaction leads to derivatives having a high percentage content of diesters.

Where the esterification reaction is carried out in the presence of catalysts, such as phosphorous acid, hypophosphorous acid, salts thereof or possible combinations with other acidic catalysts, it is advisable to pass an air stream through the reaction mixture, so that the formation of foul-smelling decomposition products of the phosphorus derivatives in the end product can be avoided. The stream of air to be passed through has a temperature of 40 to 50°C and is preferably passed through the reaction mixture in a ratio of air to ester of 10:1 to 0.5:1 and preferably 3:1 m³ air per t ester. Although the air preferably has a temperature of 40 to 50°C, it is also possible in some cases to apply an air temperature in the range from 30 to 80°C. Completely odorless end products of good color are obtained in this way.

The fatty acids to be used may be of natural or synthetic origin. The fatty acids of natural origin are derived from olive oil, soybean oil, sunflower oil, palm oil, rapeseed oil, castor oil, sesame oil, tallow, fish oil, etc.; hydrogenated derivatives thereof may also be used. Other fatty acids suitable for the process according to the invention are capric acid, caprylic acid, caproic acid, lauric acid, valeric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, elaidic acid, linoleic acid, linolenic acid, behenic acid, erucic acid and ricinoleic acid. Among the fatty acids of synthetic origin, all the above-mentioned linear components and the branched types are worth mentioning, including for example those emanating from the oxo synthesis and isostearic acid or derivatives from the Guerbert condensation.

The use of hydrogenated fatty acids leads to better softening performance than the use of the corresponding

unsaturated fatty acids, although the latter do show better rewetting power. Through the controlled use of saturated and unsaturated fatty acids, it is possible to establish a balanced ratio between softening performance and rewetting power.

The same applies to the chain length of the fatty acids where increasing chain length leads to improved softening performance while decreasing chain length leads to improved rewetting power.

The amine to be used may be an alkanolamine of the monomethyl, monoethyl, monopropyl or monoisopropyl ethanolamine type, onto which ethylene oxide, propylene oxide or a combination of both is optionally condensed in a ratio by weight of alkylene oxide to amine of 1:5 and preferably 2:4. The amine to be used may also be of the dimethyl, diethyl, dipropyl or diisopropyl ethanolamine type condensed with ethylene oxide, propylene oxide or a combination of both in a total ratio of alkylene oxide to amine of 1 : 5 and preferably 1 : 3. Other suitable amines are triethanolamine, tripropanolamine or triisopropanolamine or condensation products thereof with ethylene oxide, propylene oxide or a combination of both in a total ratio of ethylene oxide to amine or 1 : 5 and preferably 1 : 2.

Based on the reaction mixture, the reducing agent and catalyst are used in a quantity of 0.01 to 5% by weight, preferably in a quantity of 0.02 to 0.5% by weight and more preferably in a quantity of 0.05 to 0.15% by weight.

Preferred amines are triethanolamine, methyl diethanolamine or adducts thereof with ethylene oxide and/or with propylene oxide. The products obtained differ in their diester content according to the reaction conditions selected. Products having a diester content of 60 to 80% by weight have particularly valuable properties. Accordingly, the reaction conditions are preferably established in such a way that the reaction mixture has a diester content of 60

to 80%. In the process according to the invention, the ratio of fatty acid to amine is in the range from 0.2 : 1 to 1 : 1, preferably in the range from 0.4 : 1 to 0.8 : 1 and more preferably in the range from 0.5 : 1 to 0.7 : 1.

5 A dialkyl sulfate or trialkyl sulfate, preferably dimethyl sulfate, is best used as the alkylating agent.

Step B: alkylation

10 The ester or ester mixture obtained by the esterification reaction is alkylated at a temperature in the range from 30 to 100°C, preferably at a temperature in the range from 40 to 80°C and more preferably at a temperature in the range from 40 to 60°C either in the presence or in the absence of a short-chain aliphatic alcohol, preferably
15 ethyl alcohol or isopropyl alcohol. The alkylation reaction may even be carried out in the presence of a mixture of the above-mentioned alcohols with water. The concentration of the above-mentioned diluents is best in the range from 5 to 50% by weight, preferably in the range from
20 10 to 30% by weight and more preferably in the range from 15 to 25% by weight, based on the reaction mixture. Where a mixture of alcohol and water is used as diluent, the ratio by weight is in the range from 1 : 4 to 4 : 1.

25 Depending on the alkylating agent used, the alkylation reaction is carried out under normal pressure or under pressures of 2 to 11 bar, preferably under pressures of 2 to 7 bar and more preferably under pressures of 2 to 5 bar.

30 The alkylating agent is used in a quantity of 0.5 to 1 mol, preferably in a quantity of 0.8 to 1 mol and more preferably in a quantity of 0.9 to 0.95 mol per equivalent of trifunctional amine-like nitrogen in the ester mixture. The alkylating agent used may also be an alkylene oxide, preferably ethylene oxide, propylene oxide or mixtures thereof. In this case, it is best to use the alkylating
35 agent and the trifunctional amine-like nitrogen in the

ester mixture in a ratio of 1 : 1 to 20 : 1, preferably in a ratio of 1 : 1 to 6 : 1 and more preferably in a ratio of 2 : 1 to 4 : 1. The alkylation reaction is best carried out under a pressure in the range from 1 to 10 bar, preferably under a pressure of 1 to 6 bar and more preferably under a pressure of 2 to 4 bar.

Examples

10 The following Examples are intended to illustrate the process according to the invention without limiting it in any way.

Example 1:

15

Esterification

540 g tallow fatty acid (2 mol), 149 g triethanolamine (1 mol) and 1.4 g 50% hypophosphorous acid were introduced into a heatable laboratory distillation flask equipped with a distillation and cooling attachment and with a vacuum connection which reaches 1 torr. The temperature of the reactor was increased to 160°C over a period of 1 to 2 hours during which the vacuum was gradually adjusted to 30 torr. These conditions were maintained until the acid value of the mixture was below 5 mg KOH per g (as determined on a solution in an ethyl alcohol sample with potassium hydroxide, 0.1 N and phenolphthalein as indicator). When this value had been reached (3 to 4 hours), the mixture was cooled to 40 to 50°C while the vacuum was maintained, after which the vacuum was reduced with nitrogen until atmospheric pressure was reached.

1 Liter air was then passed through the ester over a period of 15 minutes with continuous stirring. The diester content (as determined by high-pressure liquid chromatography) was 62%. The ratio of mono-, di- and triesters was

10% : 62% : 28%.

Alkylation

137 g isopropyl alcohol were added to the above ester
5 mixture, followed by the introduction of 120 g dimethyl
sulfate over a period of 2 hours during which the tempera-
ture was kept at 40 to 50°C. The mixture was then stirred
for another 2 hours at 60°C. The product obtained had a
dry matter content (residue after 2 hours at 105°C) of 85%
10 by weight and Gardner color standard number below 1.

Example 2:

Esterification

15 540 g tallow fatty acid (2 mol), 149 g triethanolamine
(1 mol), 0.7 g methane sulfonic acid and 0.7 g sodium hypo-
phospite ($\text{PO}_2\text{H}_2 \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were introduced into a laboratory
apparatus similar to that described in Example 1. The tem-
perature of the reactor was increased to 140°C over a
20 period of 1 to 2 hours during which the vacuum was gradual-
ly adjusted to 30 torr.

These conditions were maintained until the acid value
of the reaction mixture was below 5 mg KOH per g. When
this value had been reached (2 to 3 hours), the mixture was
25 cooled to 40 to 50°C while the vacuum was maintained, after
which the vacuum was reduced with nitrogen until atmos-
pheric pressure was reached. 1 Liter air was then passed
through the ester over a period of 15 minutes with con-
tinuous stirring. Finally, the ester was alkylated as
30 described in Example 1.

Example 3:

Esterification

35 Esterification was carried out under the same condi-

tions as in Example 1, except that no air was passed through the ester. The following quantities were used: 540 g tallow fatty acid, 149 g triethanolamine, 0.7 g tin(II) laurate. The ratio of mono-, di- and triesters (as determined by high-pressure liquid chromatography) was 24% by weight : 50% by weight : 26% by weight.

Alkylation

The ester mixture was quaternized under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. The end product obtained had a Gardner color standard number of 5.

Example 4:

Esterification was carried out with the same reagents as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the vacuum applied during esterification was 2 torr.

Example 5:

Esterification was carried out with the same reagents as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, esterification was carried out under atmospheric pressure using 50 g n-heptane in order azeotropically to remove the water formed.

Example 6:

Esterification was carried out under the same conditions as Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the tallow fatty acid was replaced by hydrogenated fish oil fatty acid.

Example 7:

Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the tallow fatty acid was replaced by hydrogenated tallow fatty acid.

Example 8:

Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the tallow fatty acid was replaced by oleic acid.

Example 9:

Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the tallow fatty acid was replaced by partly hydrogenated tallow fatty acid.

Example 10:

Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the 149 g triethanolamine were replaced by 237 g condensed triethanolamine containing 2 mol ethylene oxide.

Example 11:

Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the 149 g triethanolamine were replaced by 265 g condensed triethanolamine containing 2 mol

propylene oxide.

Example 12:

Alkylation was carried out under the same conditions as in Example 1 while esterification was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, the 120 g dimethyl sulfate were replaced by 146 g diethyl sulfate.

10 Example 13:

Esterification was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1 whereas alkylation was carried out as follows:

Ester mixture was added in the same quantity as in Example 1 to a laboratory reactor suitable for a pressure of 11 bar. 140 g isopropyl alcohol, 140 g water and 98 g phosphoric acid were added. 88 g ethylene oxide were then added over a period of 2 hours under a pressure of 5 bar and at a temperature of 80°C. The result was a product having a dry matter content of 75% by weight and a Gardner color standard number below 1.

Example 14:

Esterification was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions as in Example 13, except that the 88 g ethylene oxide were replaced by 16 g propylene oxide added over a period of 4 hours.

30

Example 15:

Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. However, no air was passed through the ester

mixture so that a cationic product having a Gardner color standard number below 1 was obtained. The end product had an unpleasant odor.

5 Example 16:

10 Esterification was carried out under the same conditions as in Example 1 while alkylation was carried out under the same conditions and with the same reagents as in Example 1. Instead of air, however, a stream of nitrogen was passed through the ester mixture, so that a cationic end product having a Gardner color standard number below 1 was obtained. However, the product had an unpleasant odor.

15 Example 17:

15 Esterification

20 568 g tallow fatty acid methyl ester (2 mol), 149 g triethanolamine (1 mol) and 14 g sodium methyrate (30% in methanol) were introduced into a laboratory apparatus similar to that described in Example 1. The reactor was brought to a temperature of 110°C over a period of 1 to 2 hours and the vacuum was adjusted to 30 torr. These conditions were maintained until the methyl ester content was below 2.5% by weight (as determined by thin-layer chromatography). After this value had been reached (4 to 25 5 hours), the mixture was cooled to 40 to 50°C while the vacuum was maintained, after which the vacuum was reduced with nitrogen until atmospheric pressure was reached.

30 The ratio of mono-, di- and triester (as measured by high-pressure liquid chromatography) was 17% by weight : 40% by weight : 43% by weight.

35 Alkylation

35 The ester mixture was quaternized under the same conditions and with the same reagents as in Example 1, so

D 9095

15

that a cationic end product having a Gardner color standard number of 9 to 10 was obtained.

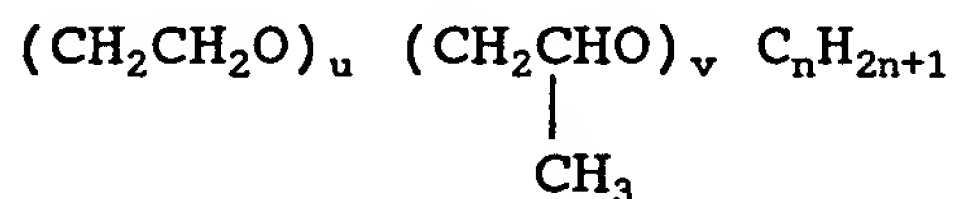
CLAIMS

1. A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds containing an ester function corresponding to the following general formula:



in which R^1 , R^2 and R^3 represent either

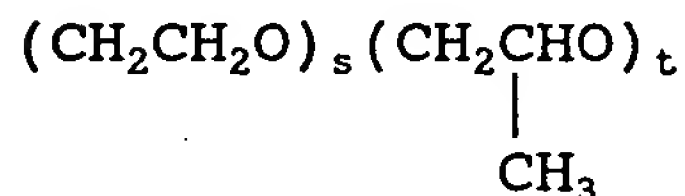
- an alkyl group of the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 4, or
- a hydroxyl group or a polyhydroxyl group having the formula $C_nH_{(2n+1-x)}(OH)_x$, where n and $x = 1$ to 4, or
- an ester group having the formula R^5COOR^6 , where R^5 is a C_{6-22} alkyl or alkenyl group and R^6 is a group corresponding to the following formula



in which $n = 1$ to 4, u and $v = 0$ to 6 in any arrangement;

R^4 is

- an alkyl group having the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 4,
- a polyoxyalkylene chain corresponding to the formula



where s and $t = 0$ to 6; A^- is a counterion which is either

- alkyl sulfate having the formula $SO_4(C_nH_{2n+1})^-$, where $n = 1$ to 4;

- alkyl phosphate having the formula $\text{PO}_4 (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2^-$, where $n = 1$ to 4 ;
- the anion of an organic acid having the formula $\text{C}_n\text{H}_{(2n-1-a-b)}(\text{OH})_a (\text{COOH})_b$, where $n = 1$ to 4 and $a, b = 1$ to 3 ;
- a phosphate or phosphite anion having the formula Cl^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$;

the process being characterized in that it comprises the following steps:

- a) esterification of a fatty acid having the formula R_5COOH with an alkanolamine having the formula $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^6\text{N}$,
- b) alkylation of the compound by a reagent having the formula $\text{R}^4 \text{A}$.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out at a temperature of 120 to 240°C , preferably at a temperature of 140 to 200°C and more preferably at a temperature of 160 to 180°C .

3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out under a pressure of 1 to 100 torr, preferably under a pressure of 1 to 20 torr and more preferably under a pressure of 1 to 5 torr.

4. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out under atmospheric pressure in the presence of an inert solvent.

5. A process as claimed in claim 4, characterized in that an aliphatic or aromatic hydrocarbon, such as for example toluene, xylene, n-heptane or n-decane, is used as the inert solvent.

6. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out in the presence of an acidic catalyst, for example a sulfonic acid, such as p-toluene sulfonic acid or methane sulfonic acid, or phosphoric acid, phosphorous acid or hypophosphorous acid or oxalic acid or a Lewis acid, such as tin(II) salts for

example.

5 7. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out in the presence of a reducing agent, for example hypophosphorous acid, phosphorous acid, oxalic acid or alkali metal or alkaline earth metal salts thereof or organic esters thereof, or an organic reducing agent, such as for example thioacetamine, hydrazine, hydroquinone and derivatives thereof.

10 8. A process as claimed in claim 7, characterized in that an air stream having a temperature of 40 to 50°C and a ratio of air to ester of 10 : 1 to 0.5 : 1 and preferably 3 : 1 m³ air per t ester is passed through the reaction mixture.

15 9. A process as claimed in claim 8, characterized in that, based on the reaction mixture, 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 0.5% by weight and more preferably 0.05 to 0.15% by weight reducing agent and catalyst is used.

20 10. A process as claimed in claim 1, characterized in that fatty acids of natural or synthetic origin or hydrogenation or hydrolysis products thereof are used.

11. A process as claimed in claim 1, characterized in that triethanolamine, methyl diethanolamine or adducts thereof with ethylene oxide and/or with propylene oxide is/are used as the amine.

25 12. A process as claimed in claim 1, characterized in that the reaction is conducted in such a way that the reaction mixture has a diester content of 60 to 80% by weight.

30 13. A process as claimed in claim 1, characterized in that a dialkyl sulfate or a trialkyl sulfate, preferably dimethyl sulfate, is used as the alkylating agent.

35 14. A process as claimed in claim 1, characterized in that fatty acid and amine are used in a ratio of 0.2 : 1 to 1 : 1, preferably in a ratio of 0.4 : 1 to 0.8 : 1 and more preferably in a ratio of 0.5 : 1 to 0.7 : 1 per equivalent alkanolamine.

15. A process as claimed in claim 13, characterized in that the alkylation is carried out at atmospheric pressure in the presence of a short-chain aliphatic alcohol, preferably isopropyl alcohol, in a quantity of 5 to 50% by weight, preferably in a quantity of 10 to 30% by weight and more preferably in a quantity of 15 to 25% by weight, based on the reaction mixture.

16. A process as claimed in claim 13, characterized in that the alkylating agent is used in a quantity of 0.5 to 10 mol, preferably in a quantity of 0.8 to 1 mol and more preferably in a quantity of 0.9 to 0.95 mol per equivalent trifunctional amine-like nitrogen in the intermediate ester.

17. A process as claimed in claim 1, characterized in that an alkylene oxide, preferably ethylene oxide, propylene oxide or mixtures thereof, is used as the alkylating agent.

18. A process as claimed in claim 17, characterized in that the alkylating agent and the trifunctional amine-like nitrogen are used in the intermediate ester in a ratio of 1 : 1 to 20 : 1, preferably in a ratio of 1 : 1 to 6 : 1 and more preferably in a ratio of 2 : 1 to 4 : 1.

19. A process as claimed in claim 17, characterized in that the alkylation reaction is carried out under a pressure of 1 to 10 bar, preferably under a pressure of 1 to 6 bar and more preferably under a pressure of 2 to 4 bar.

20. A process as claimed in claim 19, characterized in that the alkylation reaction is carried out at a temperature in the range from 30 to 100°C, preferably at a temperature in the range from 40 to 80°C and more preferably at a temperature in the range from 40 to 60°C.

D 9095

A b s t r a c t

A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds containing an amino ester function

The process for the production of quaternary ammonium compounds, which are used as fabric softeners, starts out from fatty acids which are esterified with alkanolamine. The compounds thus obtained are alkylated and may be used as readily biodegradable fabric softeners.

D 9095 PCT

PCT/EP 90/01111

14.11.1990

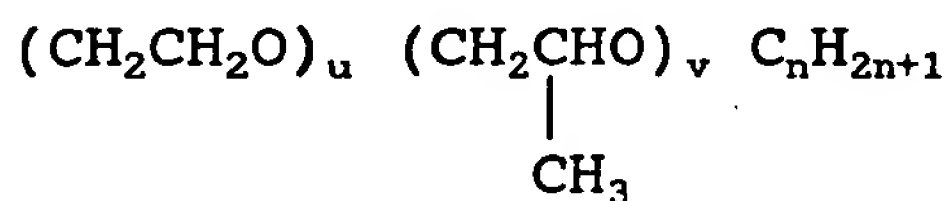
CLAIMS

1. A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds containing an ester function corresponding to the following general formula:



in which R^1 , R^2 and R^3 represent either

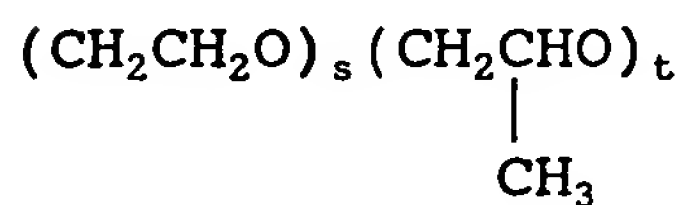
- an alkyl group of the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 4, or
- a hydroxyl group or a polyhydroxyl group having the formula $C_nH_{(2n+1-x)}(OH)_x$, where n and $x = 1$ to 4, or
- an ester group having the formula R^5COOR^6 , where R^5 is a C_{6-22} alkyl or alkenyl group and R^6 is a group corresponding to the following formula



in which $n = 1$ to 4, u and $v = 0$ to 6 in any arrangement;

R^4 is

- an alkyl group having the formula C_nH_{2n+1} , where $n = 1$ to 4,
- a polyoxyalkylene chain corresponding to the formula



where s and $t = 0$ to 6; A^- is a counterion which is either

D 9095 PCT

PCT/EP 90/01111

14.11.1990

- alkyl sulfate having the formula $\text{SO}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^-$, where $n = 1$ to 4 ;
- alkyl phosphate having the formula $\text{PO}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2^-$, where $n = 1$ to 4 ;
- the anion of an organic acid having the formula $\text{C}_n\text{H}_{(2n-1-a-b)}(\text{OH})_a(\text{COOH})_b$, where $n = 1$ to 4 and $a, b = 1$ to 3 ;
- a phosphate or phosphite anion having the formula Cl^- , Br^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$;

the process being characterized in that it comprises the following steps:

- a) esterification of a fatty acid having the formula R_5COOH with an alkanolamine having the formula $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^6\text{N}$ in the presence of a reducing agent, for example hypophosphorous acid, phosphorous acid, oxalic acid or alkali metal or alkaline earth metal salts thereof or organic esters thereof, or an organic reducing agent, such as for example thioacetamine, hydrazine, hydroquinone and derivatives thereof, while an air stream having a temperature of 40 to 50°C and a ratio of air to ester of $10 : 1$ to $0.5 : 1$ and preferably $3 : 1$ m^3 air per t ester is passed through the reaction mixture.
- b) alkylation of the compound by a reagent having the formula $\text{R}^4 \text{A}$.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out at a temperature of 120 to 240°C , preferably at a temperature of 140 to 200°C and more preferably at a temperature of 160 to 180°C .

3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out under a pressure of 1 to 100 torr, preferably under a pressure of 1 to 20 torr and

D 9095 PCT
PCT/EP 90/01111
14.11.1990

more preferably under a pressure of 1 to 5 torr.

4. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out under atmospheric pressure in the presence of an inert solvent.

5. A process as claimed in claim 4, characterized in that an aliphatic or aromatic hydrocarbon, such as for example toluene, xylene, n-heptane or n-decane, is used as the inert solvent.

6. A process as claimed in claim 1, characterized in that the esterification is carried out in the presence of an acidic catalyst, for example a sulfonic acid, such as p-toluene sulfonic acid or methane sulfonic acid, or phosphoric acid, phosphorous acid or hypophosphorous acid or oxalic acid or a Lewis acid, such as tin(II) salts for example.

9. A process as claimed in claim 8, characterized in that, based on the reaction mixture, 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 0.5% by weight and more preferably 0.05 to 0.15% by weight reducing agent and catalyst is used.

10. A process as claimed in claim 1, characterized in that fatty acids of natural or synthetic origin or hydrogenation or hydrolysis products thereof are used.

11. A process as claimed in claim 1, characterized in that triethanolamine, methyl diethanolamine or adducts thereof with ethylene oxide and/or with propylene oxide is/are used as the amine.

12. A process as claimed in claim 1, characterized in that the reaction is conducted in such a way that the reaction mixture has a diester content of 60 to 80% by weight.

13. A process as claimed in claim 1, characterized in that a dialkyl sulfate or a trialkyl sulfate, preferably dimethyl sulfate, is used as the alkylating agent.

14. A process as claimed in claim 1, characterized in that

NOTE
CLAIMS
APPARENT
DELETE
SS/EF!

D 9095 PCT

PCT/EP 90/01111

14.11.1990

fatty acid and amine are used in a ratio of 0.2 : 1 to 1 : 1, preferably in a ratio of 0.4 : 1 to 0.8 : 1 and more preferably in a ratio of 0.5 : 1 to 0.7 : 1 per equivalent alkanolamine.

15. A process as claimed in claim 13, characterized in that the alkylation is carried out at atmospheric pressure in the presence of a short-chain aliphatic alcohol, preferably isopropyl alcohol, in a quantity of 5 to 50% by weight, preferably in a quantity of 10 to 30% by weight and more preferably in a quantity of 15 to 25% by weight, based on the reaction mixture.

16. A process as claimed in claim 13, characterized in that the alkylating agent is used in a quantity of 0.5 to 10 mol, preferably in a quantity of 0.8 to 1 mol and more preferably in a quantity of 0.9 to 0.95 mol per equivalent trifunctional amine-like nitrogen in the intermediate ester.

17. A process as claimed in claim 1, characterized in that an alkylene oxide, preferably ethylene oxide, propylene oxide or mixtures thereof, is used as the alkylating agent.

18. A process as claimed in claim 17, characterized in that the alkylating agent and the trifunctional amine-like nitrogen are used in the intermediate ester in a ratio of 1 : 1 to 20 : 1, preferably in a ratio of 1 : 1 to 6 : 1 and more preferably in a ratio of 2 : 1 to 4 : 1.

19. A process as claimed in claim 17, characterized in that the alkylation reaction is carried out under a pressure of 1 to 10 bar, preferably under a pressure of 1 to 6 bar and more preferably under a pressure of 2 to 4 bar.

20. A process as claimed in claim 19, characterized in that the alkylation reaction is carried out at a temperature in the range from 30 to 100°C, preferably at a temperature in the range from 40 to 80°C and more preferably at a temperature in the range from 40 to 60°C.